

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Requested Patent: FR2748965A1
Title: COMPOSITE MATERIAL FOR TOE PROTECTION WITHIN SAFETY SHOES ;
Abstracted Patent: FR2748965 ;
Publication Date: 1997-11-28 ;
Inventor(s): FUJII MIKIYA; ISHIDA TOMOHISA; TANAKA YOSHIHARU ;
Applicant(s): YKK CORP (JP) ;
Application Number: FR19970006156 19970521 ;
Priority Number(s): JP19960149719 19960522 ;
IPC Classification: B32B5/28; A43B23/08; A43C13/14 ;
Equivalents: CN1174780, JP9309171 ;

ABSTRACT:

Composite material with reinforcing fibres has a central layer (1) made up of several thermoplastic resin layers (4a) reinforced by a woven material or cloth with interleaved unidirectional reinforcing fibres (5a) and by surface layers (3) made up of thermoplastic resin reinforced by random reinforcing fibres. Both layers are connected by a single support on opposite sides of the central layer (1). The softening or yield point of the central layer is lower than that of the outer layer. The protecting shell for the toes is formed by casting of the material using heat and pressure to standard JIS T8101 for security shoes.

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 748 965

②1 N° d'enregistrement national : 97 06156

⑤1 Int Cl⁶ : B 32 B 5/28, A 43 B 23/08, A 43 C 13/14

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.05.97.

③0 Priorité : 22.05.96 JP 14971996.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.11.97 Bulletin 97/48.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : YKK CORPORATION — JP et
NITTO BOSEKI CO LTD — JP.

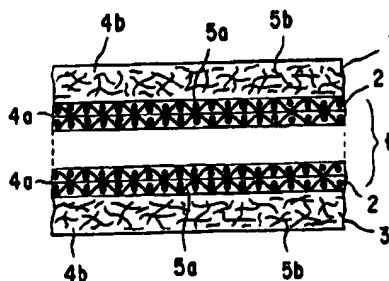
⑦2 Inventeur(s) : FUJII MIKIYA, ISHIDA TOMOHISA et
TANAKA YOSHIHARU.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : CASALONGA ET JOSSE.

⑤4 MATERIAU COMPOSITE RENFORCE PAR DES FIBRES ET COUILLE DE PROTECTION DES ORTEILS POUR
CHAUSSURES DE SECURITE FAITE DE CE MATERIAU.

⑤7 Ce matériau composite comprend une couche cen-
trale (1) faite de plusieurs couches (2) de résine thermo-
plastique (4a) renforcée soit par une étoffe tissée ou une
toile tricotée de fibres de renfort (5a) soit par des fibres de
renfort uni-directionnelles, et de couches superficielles (3)
de résine thermoplastique (4b) renforcée par des fibres de
renfort (5b) sous forme aléatoire, réunies d'un seul tenant
aux faces opposées de la couche centrale. La résine de la
couche centrale a un point de ramollissement plus bas que
celui de la résine des couches superficielles. La coquille de
protection des orteils est fabriquée par moulage de ce ma-
tériel avec application de chaleur et de pression et satisfait
à la norme JIS T8101 concernant les chaussures de sécu-
rité en cuir de classe S.



FR 2 748 965 - A1



**Matériau composite renforcé par des fibres
et coquille de protection des orteils pour chaussures de sécurité
faite de ce matériau.**

L'invention concerne un matériau composite renforcé par des fibres qui a une grande résistance mécanique et, plus particulièrement, un matériau composite renforcé par des fibres qui est avantageusement utilisé pour l'estampage à chaud, le moulage par compression à grande vitesse et la fabrication d'un objet moulé ou façonné, qui a une épaisseur de paroi relativement grande et une forme tri-dimensionnelle profondément emboutie, approprié à une utilisation dans des applications qui demandent un poids faible et une grande résistance mécanique. La présente invention concerne également une coquille de protection des orteils pour chaussure, obtenue par moulage du matériau composite renforcé par des fibres et, plus particulièrement, une coquille de protection des orteils utilisée dans des chaussures de sécurité, souliers ou bottes (désignés collectivement ci-après par le terme de chaussures) afin de renforcer structurellement le bout de la chaussure et d'en améliorer la sécurité.

A ce jour présent, un matériau de moulage en feuille fait d'une résine thermoplastique renforcée par des fibres qui est utilisé pour l'estampage à chaud et le moulage par compression à grande vitesse est fait d'une résine thermoplastique renforcée par des fibres avec un matériau de renfort comme un mat à brins coupés, un mat de filaments ou une étoffe non tissée, chacun d'eux étant utilisé seul. Un matériau en feuille destiné au moulage par estampage et renforcé par un matériau de renfort uni-directionnel, fait de fibres de renfort parallèles, a également été mis au point.

Dans le cas des coquilles de protection des orteils pour

chaussures de sécurité, on a attaché beaucoup d'importance jusqu'ici à la résistance mécanique du dessus de la chaussure en vue de protéger les orteils de l'utilisateur contre de forts chocs accidentels. En conséquence, on utilise actuellement exclusivement des coquilles de protection faites en acier. Les chaussures de sécurité qui utilisent des coquilles de protection des orteils en acier peuvent cependant gêner la mobilité de celui qui les porte du fait de l'augmentation inévitable du poids de la chaussure due à l'utilisation de l'acier comme matériau pour les coquilles de protection des orteils. Pour diminuer le poids des chaussures de sécurité, on a récemment proposé des coquilles de protection des orteils faites d'une résine thermoplastique renforcée par de longues fibres de renfort comme les fibres de verre.

Des objets façonnés, produits à partir d'un matériau de moulage en feuille renforcé par l'étoffe non tissée ou le mat classique, ont toutefois une résistance mécanique moindre qui les rend inappropriés à des utilisations comme les coquilles de protection des orteils pour chaussures qui doivent avoir une grande résistance mécanique. Lorsque le matériau en feuille mentionné ci-dessus est soumis à un emboutissage profond, l'objet formé comporte une partie qui est fortement étirée. Dans la partie excessivement étirée, le matériau de renfort est lui aussi étiré. Ceci diminue de manière défavorable la résistance mécanique et l'épaisseur de l'objet formé. C'est de ce point de vue aussi que le matériau en feuille ci-dessus n'est pas approprié pour la fabrication des coquilles de protection des orteils des chaussures de sécurité. Quand par ailleurs on utilise le matériau en feuille renforcé par un matériau de renfort uni-directionnel, il est naturel qu'il se produise une certaine directionnalité dans la résistance mécanique de l'article formé qui rend ce matériau en feuille inapproprié à la production d'un objet demandant une forte résistance mécanique sans directionnalité, comme les coquilles de protection des orteils pour chaussures de sécurité.

Pour résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus, la demande publiée de brevet japonais n° 5-147 146 (simplement désignée ci-après par JP-A-5 147 146) et le brevet européen correspondant EP-0 507 322 A2 proposent un matériau de moulage en feuille qui a une structure de

sandwich, comprenant une couche centrale de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcée par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort, et deux couches extérieures de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées par un mat aléatoire de fibres de renfort, réunies à chacune des faces opposées de la couche centrale, ou bien selon une construction exactement inversée.

Un exemple de la construction de base de ce matériau en feuille est représenté en figure 1. Une couche 2 de résine thermoplastique renforcée par des fibres, obtenue en renforçant la matrice 4a de résine thermoplastique par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort 5a comme des fibres de verre (appelée ci-après "couche de mat tissé"), est utilisée comme couche centrale 1 ou couche de renfort, deux couches 3 de résine thermoplastique renforcée par des fibres, obtenues en renforçant une résine thermoplastique 4b par des brins de fibres de renfort 5b (appelée ci-après "couches de mat aléatoire"), sont utilisées comme couches superficielles ou d'écoulement, et toutes ces couches sont réunies d'un seul tenant pour former une structure à trois couches. Dans le cas du matériau en feuille représenté sur la figure 1, le nombre de couches de mat tissé 2 (nombre de nappes) est de deux. Le document JP-A-5 147 146 mentionné précédemment enseigne également en tant que règle l'utilisation d'un seul type de résine de matrice pour la couche centrale 1 et pour les couches superficielles 3 qui forment un matériau en feuille, en considération des propriétés d'adhérence.

Quand on utilise le matériau en feuille ayant cette structure pour former un objet tri-dimensionnel par une technique d'estampage à chaud ou une technique de moulage par compression à grande vitesse, il est possible de produire un objet façonné qui ne contient ni plis ni fronces et dont la résistance mécanique présente pas de directionnalité.

Le matériau en feuille mentionné ci-dessus est léger et possède pourtant une résistance mécanique qui satisfait à la norme concernant les coquilles de protection des orteils pour chaussures de sécurité (Norme JIS T8101, chaussures de sécurité en cuir de classe L (pour travaux légers), charge de compression ≥ 450 kg). Mais, récemment, la demande s'est fait sentir pour une amélioration supplémentaire de la

qualité des coquilles de protection des orteils pour chaussures de sécurité. On recherche aujourd'hui un matériau en feuille capable de supporter une charge de compression supérieure à 1100 kg, c'est-à-dire la valeur minimale précisée par la norme JIS T8101 pour des coquilles de protection des orteils pour chaussures de sécurité en cuir de classe S (travaux normaux). Naturellement, pour que le matériau en feuille satisfasse aux exigences spécifiées par la norme JIS pour la classe S, le matériau en feuille doit avoir lui-même une résistance mécanique élevée et, de ce fait, la construction de ce matériau devient plus complexe et les couches de mat aléatoire ou de mat tissé doivent contenir davantage de fibres de renfort.

Quand on utilise le matériau en feuille mentionné ci-dessus pour produire des coquilles de protection des orteils pour chaussures de sécurité de classe S conformes à la norme JIS, qui exige une plus grande résistance mécanique, il faut lui incorporer au moins 8 à 10 couches de mat tissé de la qualité voulue afin de conserver la résistance mécanique. Quand le nombre de couches de mat tissé devient ainsi beaucoup plus grand que celui des couches de mat aléatoire dans le matériau en feuille, la rigidité de ce matériau en feuille augmente au point que cela gêne sa possibilité de mise en place dans le moule métallique et que, parfois, la tendance au manque de matière augmente car la fluidité de la matrice pendant le moulage se dégrade.

Quand on augmente le nombre de couches de mat tissé dans la couche centrale pour améliorer la résistance mécanique de la coquille de protection des orteils, l'apparition de cavités qui attirent l'air pendant la fabrication de la feuille tend à être plus fréquente. L'objet façonné fabriqué avec un matériau en feuille de ce type présente des défauts comme la formation de boursouflures, qui en détériorent l'aspect, et la diminution et l'irrégularité de la résistance mécanique.

Quand on utilise pour la résine de la matrice du matériau en feuille une matière polyamide comme des fils de Nylon qui adhèrent très bien aux fibres de renfort, ce sont les propriétés d'absorption de l'eau du polyamide lui-même qui posent problème en produisant des marques de soudure visibles sur le produit façonné du fait de la rupture de l'équilibre d'écoulement du matériau et en produisant une

diminution et une irrégularité de la résistance mécanique de la coquille de protection des orteils, par exemple par déplacement du tissu de fibres de renfort dans la matrice, à moins que la constitution des fibres brutes du matériau à placer dans le moule pendant le moulage du matériau en feuille ne soit établie de manière rigide.

Un objet de la présente invention est donc de proposer un matériau composite renforcé par des fibres qui évite les problèmes exposés ci-dessus, qui ait une excellente aptitude au moulage, qui soit léger et très résistant, et qui permette de fabriquer un objet façonné ne pouvant pas présenter une diminution de sa résistance mécanique ni une détérioration de son aspect même quand on augmente la teneur en fibres de renfort ou quand on diminue la quantité de résine dans la couche de mat aléatoire ou dans la couche de mat tissé.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une coquille de protection des orteils pour chaussures de sécurité faite de la feuille de matériau composite renforcé par des fibres mentionné ci-dessus, de faible poids et présentant une forte résistance à la compression et, plus particulièrement, une coquille de protection des orteils pour chaussures de sécurité qui possède une résistance mécanique satisfaisant à la réglementation des coquilles de protection des orteils pour chaussures de sécurité (norme JIS T8101, chaussures de sécurité en cuir de classe S).

Pour atteindre ces objets, la présente invention propose un matériau composite renforcé par des fibres comprenant, réunies d'un seul tenant, des couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles (appelées collectivement ci-après par le terme de "couche de mat tissé"), et des couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées par des fibres de renfort sous forme aléatoire (appelées collectivement ci-après par le terme de "couche de mat aléatoire"), caractérisé en ce que le point de ramollissement de la résine thermoplastique utilisée dans les couches de mat tissé est plus bas que le point de ramollissement de la résine thermoplastique utilisée dans les couches de mat aléatoire.

Dans une forme préférée de réalisation de la présente invention, l'une au moins des couches de mat tissé (première nappe) est une couche de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcée par une étoffe de fibres de renfort tissée de manière uni-directionnelle ou par des fibres de renfort uni-directionnelles. On préfère que les couches de mat aléatoire contiennent entre 45 et 80% en poids de fibres de renfort. On préfère que les fibres de renfort soient des fibres, en particulier des fibres de verre, qui ont un diamètre dans la fourchette de 9 à 23 μm et une longueur de brin dans la fourchette de 12,7 à 50,8 mm (1/2 à 2 pouces).

L'étoffe tissée de façon uni-directionnelle a de préférence une masse dans la fourchette de 170 à 400 g/m^2 et la quantité de fils dans une direction est de préférence dans la fourchette de 70 à 90% tandis que la quantité de fils dans l'autre direction est dans la fourchette de 30 à 10% du poids total de fil.

La quantité de fibres de renfort dans la couche de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcée soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles, est de préférence de 30 à 80 % en poids.

Les couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles, comprennent de préférence une couche de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcée par une étoffe tissée ayant une armure satin.

Selon une forme de réalisation de l'invention, le matériau comprend un stratifié d'une pluralité de couches superposées de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles, et des couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées par des fibres de renfort sous forme aléatoire et réunies d'un seul tenant aux faces opposées dudit stratifié.

Ce stratifié comprend de préférence de 5 à 8 nappes de couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées

soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles.

La présente invention propose en outre une coquille de protection des orteils pour chaussures de sécurité, fabriquée par moulage du matériau composite renforcé par des fibres mentionné ci-dessus avec application de chaleur et de pression.

D'autres objets, caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description suivante, considérée en référence aux dessins d'accompagnement dans lesquels :

la figure 1 est une coupe schématique partielle qui montre la structure d'un matériau de moulage en feuille traditionnel;

la figure 2 est une coupe schématique partielle qui montre un exemple de la structure du matériau composite renforcé par des fibres de la présente invention;

la figure 3 est une représentation schématique d'un tissage à armure satin;

la figure 4 est une vue schématique en perspective qui montre un exemple de coquille de protection des orteils pour chaussures de sécurité, fabriquée selon la présente invention;

la figure 5 est une courbe montrant la variation de la charge de compression appliquée sur la coquille de protection des orteils en fonction du pourcentage d'eau absorbée, déterminée quand la hauteur de l'espace situé à la pointe des orteils est abaissée à 22 mm; et

la figure 6 est une courbe montrant la variation de la hauteur de l'espace situé à la pointe des orteils en fonction du pourcentage d'eau absorbée, déterminée quand on exerce une charge de compression de 1100 kg sur la coquille de protection des orteils.

Le matériau composite renforcé par des fibres de la présente invention est essentiellement caractérisé par le fait qu'il utilise pour la résine thermoplastique des couches de mat tissé une résine ayant un point de ramollissement plus bas, ou une propriété de ramollissement plus importante, que la résine thermoplastique utilisée dans les couches de mat aléatoire.

Dans la feuille de matériau composite à couches multiples classique de résine thermoplastique renforcée par des fibres, la pratique

courante consiste à utiliser une seule et même résine thermoplastique pour la matrice de la couche de mat tissé et de la couche de mat aléatoire afin de garantir une bonne adhérence entre couches. Le tissu de fibres de renfort (se présentant sous la forme d'une étoffe tissée, d'une toile tricotée ou d'un mat uni-directionnel) qui est noyé dans la couche de mat tissé souffre néanmoins d'une diminution de la fluidité de la résine dans le tissu de fibres de renfort même si on applique de la chaleur pendant la fabrication de la feuille de matériau composite à couches multiples, car les fibres de renfort sont enchevêtrées de manière réticulée et adhèrent étroitement les unes aux autres. Quand on utilise une seule et même résine thermoplastique pour la matrice de la couche de mat tissé et de la couche de mat aléatoire on diminue donc la fluidité de la résine. De ce fait, la présence de cavités tend à devenir plus fréquente pendant la fabrication de la feuille de matériau composite à couches multiples et l'objet façonné produit à l'aide de ce matériau en feuille présente des problèmes comme la formation de boursofflures, la détérioration de son aspect et la dégradation ou l'irrégularité de sa résistance mécanique.

Après étude, les présents demandeurs ont constaté que dans une feuille de matériau composite à couches multiples construite par superposition d'une couche de mat tissé et d'une couche de mat aléatoire, et en particulier construite par formation d'une couche centrale faite d'une pluralité de couches de mat tissé et par mise en place de couches de mat aléatoire sur chacune des faces opposées de la couche centrale, la résine du tissu de fibres de renfort garantit la fluidité, produit une forte adhérence entre couches et, en même temps, diminue la possibilité d'apparition de cavités pendant la fabrication de la feuille de matériau composite à couches multiples si le point de ramollissement de la résine thermoplastique utilisée dans la couche de mat tissé est inférieur au point de ramollissement de la résine thermoplastique utilisée dans la couche de mat aléatoire. Comme en outre le matériau composite à couches multiples de la présente invention permet d'augmenter la quantité de fibres de renfort qu'il contient, il jouit d'un faible poids et d'une grande résistance mécanique. De plus, la présente invention permet la production de matériaux ayant des

propriétés physiques qui varient sur une gamme suffisamment large pour englober des matériaux pour lesquels l'aptitude au moulage constitue une caractéristique importante et des matériaux pour lesquels la résistance mécanique constitue une caractéristique importante. Elle
5 offre donc une grande liberté de choix des matériaux.

Quand on utilise le matériau composite renforcé par des fibres de la présente invention pour produire un objet façonné, l'objet produit ne présente pas de boursoufflures, a un aspect correct et ne présente pas de diminution ni d'irrégularité de résistance mécanique
10 car il a une bonne fluidité pendant le moulage. Comme en outre le matériau en feuille de la présente invention ne présente pas de directionnalité de sa résistance mécanique et ne contient pas beaucoup de fibres de renfort, il conserve une résistance mécanique uniforme et cette résistance mécanique ne diminue pas après le moulage du fait de
15 l'absorption d'humidité. La présente invention permet donc la fabrication d'un objet façonné de forme tri-dimensionnelle, de faible poids, de bonne résistance mécanique sur la totalité de son volume et de bel aspect.

Quand en particulier on forme une coquille de protection des
20 orteils pour des chaussures de sécurité avec la feuille de matériau composite renforcé par des fibres de la présente invention, la coquille de protection des orteils pour chaussures de sécurité ainsi produite supporte la charge de compression d'au moins 1100 kg spécifiée par la norme JIS T8101 concernant les chaussures de sécurité en cuir de
25 classe S, ne présente pas une diminution notable de sa résistance mécanique malgré l'absorption d'humidité due à la transpiration des pieds de l'utilisateur et n'a qu'un faible poids.

La présente invention va maintenant être décrite en détails, en référence aux dessins d'accompagnement.

30 La figure 2 représente un exemple de la structure stratifiée préférée du matériau composite renforcé par des fibres de la présente invention. Ce matériau comprend une couche centrale 1, qui sert principalement à conférer la résistance mécanique, la résistance aux chocs et la caractéristique de faible absorption d'eau au matériau et
35 qui est formée d'une pluralité de couches de mat tissé 2 comprenant

une matrice 4a de résine thermoplastique renforcée par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort 5a, et des couches de mat aléatoire 3 (couches superficielles ou d'écoulement) qui servent principalement à garantir la fluidité et l'aptitude au moulage du matériau, qui comprennent une résine thermoplastique 4b renforcée par des fibres de renfort 5b disposées selon une configuration aléatoire et qui sont réunies d'un seul tenant sur chacune des faces opposées de la couche centrale 1.

La structure stratifiée du matériau représenté sur la figure 2 correspond à une couche de mat aléatoire/ une couche centrale (couches de mat tissé)/ une couche de mat aléatoire. Le matériau peut avoir une structure à trois couches totalement inversée, du type couches de mat tissé/couche de mat aléatoire/couches de mat tissé ou une structure à deux couches du type couches de mat tissé/couche de mat aléatoire. Du point de vue de l'aptitude au moulage du matériau et de l'aspect de l'objet façonné, la construction du type couche de mat aléatoire/ couches de mat tissé/ couche de mat aléatoire qui contient davantage de couches de mat aléatoire s'avère toutefois plus favorable. Quand cela est nécessaire pour des raisons d'utilisation, le matériau peut avoir une structure à quatre couches du type couche de mat aléatoire/couches de mat tissé/couche de mat aléatoire/couches de mat tissé, une structure à cinq couches du type couche de mat aléatoire/ couches de mat tissé/couche de mat aléatoire/couches de mat tissé/ couche de mat aléatoire, une structure à cinq couches totalement inversée ou une structure avec encore plus de couches. Le nombre de couches de mat tissé et l'épaisseur totale du matériau peuvent être correctement choisis en fonction de l'utilisation. Si le nombre de couches de mat tissé est trop élevé ou si l'épaisseur totale du matériau est trop grande, le matériau aura tendance à perdre sa fluidité et son aptitude au moulage. De façon appropriée, le nombre de couches de mat tissé dans une couche de la structure n'est généralement pas supérieur à 10, et de préférence compris entre 5 et 8.

Comme exemples concrets de résines thermoplastiques 4a, 4b pouvant être utilisées pour la matrice des couches 2 de mat tissé et des couches 3 de mat aléatoire, on peut citer les polyamides (Nylon 6,

Nylon 66, Nylon 12, etc.), les alliages de polyamides, le polypropylène (PP), les polycarbonates (PC), le poly(butylène téréphtalate) (PBT), le poly(sulfure de phénylène) (PPS), le poly(éther éther cétone) (PEEK) et les alliages PBT/PC. Parmi les résines thermoplastiques citées, le
5 Nylon 6 (PA-6), les alliages de polyamides, le poly(butylène téréphtalate) (PBT) et le poly(sulfure de phénylène) (PPS) se sont avérés être particulièrement favorables. L'alliage de polyamides peut être un mélange de plusieurs espèces de Nylon® choisies pour donner un point de ramollissement inférieur au point de ramollissement du Nylon 6.

10 La présente invention demande de choisir des résines telles que la résine thermoplastique 4a utilisée dans les couches 2 de mat tissé ait un point de ramollissement inférieur au point de ramollissement de la résine thermoplastique 4b utilisée dans les couches 3 de mat aléatoire, comme mentionné ci-dessus.

15 Comme exemples concrets du type de fibres de renfort qui forment l'étoffe tissée ou la toile tricotée de renfort à utiliser dans les couches 2 de mat tissé, on peut citer les fibres de verre (GF), les fibres de carbone (CF), les fibres d'aramide (amides aromatiques) et les fibres métalliques (comme des fibres d'acier par exemple). Parmi
20 les fibres de renfort citées ci-dessus, les fibres de verre sont peu coûteuses et se sont avérées favorables en termes de coût de production. Quand on utilise des étoffes de renfort tissées dans les couches de mat tissé, il est préférable que l'une au moins des étoffes utilisées soit une étoffe tissée de façon uni-directionnelle. On préfère que l'étoffe tissée
25 de façon uni-directionnelle ait une masse dans la fourchette de 170 à 400 g/m² et que la quantité de fils dans une direction soit de 70 à 90% tandis que la quantité de fils dans la direction opposée (l'autre direction ou perpendiculaire) est de l'ordre de 30 à 10% du poids total de fil. Si la masse est inférieure à 170 g/m², l'étoffe tissée aura une résistance
30 mécanique trop faible et ne donnera pas un effet de renfort satisfaisant. Si inversement la masse dépasse 400 g/m², l'étoffe tissée ne sera pas imprégnée de façon satisfaisante par la résine.

Comme exemples d'armures de tissage pouvant être utilisées pour l'étoffe tissée, on peut citer l'armure satin, l'armure sergé et
35 l'armure unie. Parmi les armures de tissage citées, le satin s'avère être

particulièrement favorable. Dans une armure satin, les fils de trame passent sur un premier fil de chaîne puis sous une pluralité (deux, trois, quatre, etc.) de fils de chaîne qui suivent et sont entrelacés par répétition du même motif. On effectue ce tissage en faisant passer un, deux, un, deux, ..., fils de chaîne 11 sur chaque fil de trame 12, comme représenté sur la figure 3 par exemple. Les fibres de ce tissage satin sont facilement déplacées par rapport à celles d'un tissage obtenu en faisant passer un fil de chaîne sur chaque fil de trame. Lorsque le matériau composite est moulé à la presse pour prendre une forme tri-dimensionnelle, l'objet façonné finalement obtenu aura donc une qualité homogène car les fibres qui le composent peuvent se déplacer dans une certaine mesure et ne sont pas exposées à une tension inconsidérée. Pour les couches de mat tissé, on peut utiliser une résine thermoplastique renforcée par des fibres de renfort uni-directionnelles. On peut obtenir la couche de mat tissé renforcée par des fibres uni-directionnelles en disposant par exemple des fibres de renfort et des fibres de résine parallèlement les unes aux autres et en les traitant ensemble par application simultanée de chaleur et de pression. La quantité de fibres de renfort dans la couche 2 de mat tissé est généralement choisie dans la fourchette de 30 et 80 % en poids, de préférence entre 50 et 65 % en poids.

Comme exemples concrets de la forme sous laquelle se présentent les fibres de renfort aléatoires utilisées pour renforcer la couche 3 de mat aléatoire, on peut citer les étoffes non tissées comme les papiers de verre, les mats à brins coupés, les mats de filaments et les mats à brin continu. Parmi les formes mentionnées, c'est le mat à brins coupés qui s'avère être le plus favorable du point de vue de la fluidité et de l'aptitude au moulage. Comme exemples concrets de matériaux de fibres de renfort pouvant être utilisés pour former le mat aléatoire, on peut aussi citer les fibres de verre (GF), les fibres de carbone (CF), les fibres d'aramide et les fibres métalliques. Parmi ces fibres de renfort, les fibres de verre sont classiquement utilisées car elles sont bon marché.

Quand on utilise pour le mat aléatoire un mat à brins coupés, on préfère que la longueur des brins coupés qui forment le mat soit

dans la fourchette de 12,7 à 50,8 mm (de 1/2 à 2 pouces), bien qu'elle puisse être choisie de façon quelconque. Si les brins coupés sont plus courts que 12,7 mm (1/2 pouce), le mat aléatoire n'aura pas un effet de renfort satisfaisant. Si inversement ils sont plus longs que 50,8 mm (2 pouces), il n'est pas facile de les disperser uniformément dans la matrice de résine et le mat aléatoire aura tendance à ne pas avoir une bonne aptitude au moulage. En fixant la longueur des brins de renfort dans la fourchette de 12,7 à 50,8 mm (de 1/2 à 2 pouces), on peut augmenter la quantité de fibres de renfort dans la couche 3 de mat aléatoire jusqu'à un niveau compris entre 45 et 80 % en poids. Même quand le matériau contient une aussi grande quantité de fibres de renfort que celle mentionnée ici, il conserve une forte fluidité s'il est plus ou moins déplacé dans le moule et la couche contenant une telle quantité de fibres de renfort a pour rôle de compenser les irrégularités de la résistance mécanique. Bien sûr, quand la quantité de fibres de renfort augmente, l'aptitude au moulage du matériau s'améliore si la longueur des fibres est plus proche de 12,7 mm (1/2 pouce) que de 50,8 mm (2 pouces).

Il est préférable que le diamètre des fibres de renfort individuelles, en particulier des fibres de verre, soit dans la fourchette de 9 à 23 μm . Si le diamètre des fibres de renfort individuelles est inférieur à 9 μm , les fibres de renfort ont une superficie plus grande pour une même quantité de fibres à cause du diamètre plus petit. Cela fait qu'il est nécessaire d'augmenter la quantité de résine pour améliorer la mouillabilité de la surface totale des fibres. En outre, plus le diamètre augmente, plus l'imprégnation de la résine dans les interstices entre les brins devient insuffisante. De ce fait, des cavités sont susceptibles de rester dans l'objet façonné. Une diminution de la quantité de fibres de renfort dans la couche et une augmentation de la quantité de cavités résiduelles vont provoquer une dégradation de la résistance mécanique de l'objet façonné. Si inversement le diamètre des fibres de renfort individuelles dépasse 23 μm , la flexibilité propre des fibres et leur fluidité se dégradent et les fibres ont tendance à devenir fragiles. Dans le cas où l'objet formé est une coquille de protection des orteils pour chaussure de sécurité, la répartition des fibres de renfort dans la partie

courbe de la coquille devient si mauvaise que la quantité de résine devient excessive dans cette partie et qu'il est difficile d'obtenir la résistance mécanique nécessaire.

5 Bien que l'épaisseur totale de la feuille de matériau composite renforcé par des fibres de la présente invention soit fixée en considération de l'épaisseur, de l'aptitude au moulage, etc., que le produit finalement obtenu par moulage du matériau en feuille doit avoir, cette épaisseur totale est généralement comprise entre 1 et 15 mm et de préférence entre 1,5 et 10 mm. Le rapport entre les couches superficielles et la couche centrale ou le rapport entre les couches de mat
10 aléatoire et les couches de mat tissé peut être correctement choisi en considération de la qualité, de l'aptitude au moulage, etc., que le produit finalement obtenu par moulage du matériau en feuille doit avoir.

15 La feuille de matériau composite renforcé par des fibres de la présente invention peut être habituellement préparée par moulage séparé d'un matériau en feuille constituant chaque couche centrale 1 et d'un matériau en feuille constituant chaque couche superficielle 3, puis par superposition de ces matériaux en feuille et compression des
20 matériaux en feuille superposés avec une presse ou une machine similaire, avec une pression de surface de l'ordre de 3 à 200 kg/cm² environ et pendant un temps prescrit tout en chauffant les matériaux en feuille à une température prescrite (environ 200 à 550 °C), ce qui réunit les matériaux en feuille l'un à l'autre. Dans ce cas, le matériau en feuille
25 préalablement moulé pour former chaque couche centrale 1 ou chaque couche superficielle 3 peut être un matériau en feuille comprenant un matériau de renfort (une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort, un mat à brins coupés, etc.) complètement imprégné de résine et sensiblement exempt de cavités, ou bien un matériau en feuille dans
30 lequel le matériau de renfort et la résine de la matrice sont correctement collés l'un à l'autre et un certain nombre de cavités restent à l'intérieur. Quand on utilise ce dernier type de matériaux en feuille, les matériaux de renfort doivent être totalement imprégnés de résine par un chauffage suffisant, et sous pression, des matériaux en feuille
35 superposés pendant l'étape de réunion.

En variante, le matériau en feuille peut être produit par superposition selon un ordre prescrit des matériaux de renfort et des films de résine de matrice destinés à former la couche centrale 1 et les couches superficielles 3, puis par compression et chauffage de tout l'ensemble superposé, ce qui réunit la couche centrale et les couches superficielles de manière simultanée et collective.

Comme exemples concrets de la forme sous laquelle peut se présenter la résine de matrice à utiliser pour le moulage du matériau en feuille destiné à être utilisé comme couche 2 de mat tissé, on peut citer un film, une poudre et des fibres. Parmi eux, ce sont les fibres qui s'avèrent être les plus favorables en termes de coût et de facilité de manipulation. Il est préférable que l'étoffe tissée ou la toile tricotée de renfort soit soumise à un traitement de surface approprié à la matrice. Par exemple, dans le cas de fibres de verre, le traitement de surface se fait par le procédé classique utilisant un agent de couplage de type silane comme l'aminosilane, l'époxysilane, le méthacrylsilane et le chlorosilane. On peut former un matériau en feuille comprenant l'étoffe tissée ou la toile tricotée de renfort et la matrice de résine en superposant le film de résine de matrice sur l'étoffe tissée ou la toile tricotée ayant subi le traitement de surface mentionné ci-dessus et en les chauffant sous pression. Le matériau en feuille résultant peut être utilisé pour la couche 2 de mat tissé.

Comme exemples concrets de la forme sous laquelle peut se présenter la résine de matrice à utiliser pour le moulage du matériau en feuille destiné à être utilisé comme couche 3 de mat aléatoire, on peut aussi citer un film, une poudre et des fibres. Parmi eux, ce sont les fibres qui s'avèrent être les plus favorables en termes de coût et de facilité de manipulation. Quand on utilise la résine de matrice sous forme de fibres par exemple, on dispose les fibres de renfort et les fibres de résine parallèlement les unes aux autres, on les coupe en brins et on les met sous forme de mat, puis on chauffe le mat entier sous pression afin de former un matériau en feuille comprenant le mat de brins coupés et la matrice de résine. On peut préparer un matériau en feuille composé d'un mat de filaments de fibres de renfort et d'une matrice de résine en soumettant des brins coupés de fibres de renfort

et des brins coupés de fibres de résine de matrice à un cardage pour former le mat de filaments et en chauffant le mat de filaments sous pression. Le matériau en feuille ainsi préparé peut être utilisé pour la couche 3 de mat aléatoire. Quand on utilise les fibres de verre comme
5 fibres de renfort en même temps que des fibres de résine sous une forme mélangée, il est possible d'ajouter aux fibres une petite quantité (n'excédant pas quelques pourcents) d'une résine époxy, d'un agent de couplage de type silane comme le γ -aminopropyl-triéthoxy-silane, le γ -glycidoxypropyl-triméthoxy-silane, le γ -méthacryloxypropyl-triméthoxy-silane et le vinyl-tri- γ -méthoxyéthoxy-silane, ou un agent lubri-
10 fiant comme le distéarate de tétraéthylènepentamine et une émulsion de polyéthylène à faible masse moléculaire pour améliorer le pouvoir d'adhérence des fibres de verre à la résine et les capacités d'imprégnation de la résine.

15 Le matériau composite renforcé par des fibres de la présente invention peut être utilisé comme matériau en feuille pour former divers produits comme par exemple une coquille de protection des orteils pour chaussure de sécurité ou l'âme d'un cadre de lisse dans un métier à tisser qui doivent avoir un poids faible et une grande résistance
20 mécanique. Ce matériau est particulièrement approprié à des applications qui utilisent une mise en forme par emboutissage profond et qui demandent une grande résistance mécanique. Comme exemple typique d'utilisation, on peut citer une coquille de protection des orteils pour chaussure de sécurité.

25 La figure 4 représente un exemple de coquille de protection des orteils pour chaussure de sécurité, formée à l'aide de la feuille de matériau composite renforcé par des fibres de la présente invention. Une coquille 20 de protection des orteils a une forme bombée qui correspond à la partie avant d'une chaussure de sécurité qui est destinée
30 à recouvrir les orteils de l'utilisateur. La coquille 20 de protection des orteils comporte une jupe 22 repliée vers l'intérieur qui est formée d'un seul tenant le long du bord inférieur de sa partie bombée 21. Pour former la coquille de protection des orteils pour chaussure de sécurité ainsi construite, on peut adopter n'importe quelle technique connue
35 comme, par exemple, la technique divulguée dans le document JP-A-5

147 146 déjà mentionné.

Le Tableau 1 donne la combinaison préférée de matériaux servant à la production de la coquille de protection des orteils pour chaussure de sécurité, ou d'autres objets, en utilisant le matériau de la
5 présente invention.

Quand une couche de mat tissé renforcée par une étoffe obtenue par tissage de fibres de verre capables d'augmenter la rigidité d'un matériau ou renforcée par des fibres de verre unidirectionnelles est utilisée comme couche de renfort pour assurer la résistance mécanique d'un matériau, la fluidité du matériau est inévitablement dégradée lorsque le matériau est moulé comme mentionné ci-dessus. Lorsque le matériau destiné à être mis en forme par emboutissage profond comme dans la production de la coquille de protection des orteils pour chaussure de sécurité a une grande rigidité, il n'est pas facile d'introduire ce matériau dans le moule. Il est alors nécessaire de modifier ce matériau dans son ensemble en adoptant un alliage de polyamides dont la composition permet d'avoir, au moment de la fusion des matières de départ, un point de ramollissement inférieur à celui du Nylon 6 utilisé comme matrice pour la couche de mat aléatoire.

Le nombre de tissus de fibres de renfort (nombre de nappes) dans la couche de mat tissé joue sur la facilité d'introduction du matériau dans le moule et sur l'apparition de cavités dans le produit formé. Pour avoir une résistance mécanique donnée, un matériau comparatif utilisant une seule et même résine de matrice (Nylon 6) dans la couche de mat tissé et dans les couches de mat aléatoire doit utiliser au moins huit nappes de fibres de renfort alors que le matériau de la présente invention demande d'utiliser 5 à 8 nappes (pas moins de 5) de fibres de renfort, comme représenté sur le Tableau 1.

De plus, la forme du tissu de fibres de renfort contenu dans la couche de mat tissé a une influence particulière sur les propriétés caractéristiques requises par la coquille de protection des orteils (en particulier la résistance à une charge de compression d'au moins 1100 kg spécifiée par la norme JIS pour les chaussures de sécurité de classe S). Contrairement au tissu à armure unie du matériau de comparaison, un tissu satin turc, l'association d'un tissu satin turc et d'un tissu uni, soumis à un traitement de surface (traitement NKB de la société Nitto Boeski Co., Ltd.) ou un tissu formé d'un matériau unidirectionnel ont une forte résistance à la compression et satisfont aux spécifications de la norme JIS pour les chaussures de sécurité de classe S. Il est donc souhaitable que l'une au moins des couches de mat tissé contenues

dans la couche centrale, et de préférence la moitié au moins de ces couches, soit une couche de mat tissé renforcée par un tissu à armure satin turc ou par des fibres de renfort uni-directionnelles.

Comme représenté sur le Tableau 1, dans les constructions
5 préférées de la couche de mat tissé (couche centrale) qui peuvent donner les propriétés spécifiées pour la coquille de protection des orteils, la résistance à la traction (N/25 mm) de l'étoffe tissée de façon uni-directionnelle formant la couche centrale n'est pas inférieure à 2000 dans la direction longitudinale (la direction allant du gros orteil
10 au petit orteil dans la coquille de protection) et n'est pas inférieure à 300 dans la direction latérale (la direction des orteils de la coquille de protection), la densité de tissage (pièces/ 25 mm) n'est pas inférieure à 40 dans la direction longitudinale et n'est pas inférieure à 25 dans la direction latérale, et la masse de verre n'est pas inférieure à 215 g/m².

15 Il est clairement indiqué par les données ci-dessus que le matériau composite renforcé de fibres de la présente invention permet de modifier librement la résistance mécanique de l'objet façonné et permet de fabriquer un objet façonné de forme variée et complexe par une variation appropriée de la longueur et de la quantité (% en poids)
20 des fibres de verre contenues dans la couche de mat aléatoire ainsi que du nombre (nombre de nappes) de couches de mat tissé (couche centrale), de la densité de tissage (pièces/ 25 mm), etc.

Plusieurs exemples qui ont confirmé les propriétés physiques, résistance mécanique et autres, présentées par des matériaux composites
25 renforcés par des fibres de la présente invention en tant que matériaux de fabrication de coquilles de protection des orteils pour chaussures de sécurité vont être donnés ci-après à titre illustratif. La présente invention n'est évidemment pas limitée aux exemples qui suivent.

Une structure modifiée comprenant une couche centrale
30 (couches de mat tissé) pincée entre deux couches de mat aléatoire comme représenté sur le Tableau 2 ci-dessous a été placée dans une ossature de moule, intercalée entre des plaques miroir verticalement opposées, mise en place dans une presse et chauffée et comprimée dans des conditions correspondant à une température d'environ 260°C
35 et une pression d'environ 100 kg/cm², pour fabriquer une feuille de

matériau composite renforcé par des fibres.

Les couches de mat aléatoire utilisaient pour la matrice du Nylon 6 et contenaient des quantités variables (en % en poids) de fibres de verre, comme le montre le Tableau 2.

5 Le Tableau 2 donne en outre les propriétés physiques des matériaux en feuille ainsi obtenus.

Tableau 2

Essai n°	1	2	3	4	5	6
Quantité de fibre de verre dans la couche de mat aléatoire (% en pds)	45	55	60	65	50	60
Matrice de la couche centrale	Alliage polyamide			Copolymère Nylon		
Type de tissu de la couche centrale	8 nappes de tissu uni	<ul style="list-style-type: none"> - tissu uni traité en surface : 4 nappes - tissu satin turc : 4 nappes - masse de verre : 215 g/m² - quantité de fil : <ul style="list-style-type: none"> 86 % dans la direction longitudinale 14 % dans la direction latérale - résistance à la traction (N/25 mm) : <ul style="list-style-type: none"> 2000 dans la direction longitudinale 360 dans la direction latérale - densité de tissage (pièces/25 mm) : <ul style="list-style-type: none"> 46 dans la direction longitudinale 33 dans la direction latérale - total : 8 nappes 			<ul style="list-style-type: none"> - tissu satin turc seul : <ul style="list-style-type: none"> masse de verre 305 g/m² quantité de fil : <ul style="list-style-type: none"> 88 % dans la direction longitudinale 12 % dans la direction latérale résistance à la traction (N/25 mm) : <ul style="list-style-type: none"> 2450 dans la direction longitudinale 360 dans la direction latérale densité de tissage : <ul style="list-style-type: none"> 49 dans la direction longitudinale 25 dans la direction latérale 	
Propriétés	Résistance en flexion (kg/mm²)	30	40	42	45	43
	Module de flexion (kg/mm²)	950	1300	1360	1370	1340
						1330

Les coquilles de protection des orteils produites ensuite par moulage des matériaux en feuille mentionnés ci-dessus ont été évaluées en ce qui concerne la variation de l'espace existant au niveau de la pointe des orteils sous une charge de compression de 1100 kg spécifiée dans la norme JIS T8101 pour des chaussures de sécurité en cuir de classe S. Les résultats de cet essai sont donnés par le Tableau 3.

Tableau 3

n° essai	sous une charge de compression de 1100 kg		charge pour un espace de 22 mm (kg)
	espace (mm)	Présence ou absence de rupture	
1	28	présence	1 700
2	29	absence	2 015
3	30	absence	1 975
4	30	absence	1 966
5	29	absence	2 085
6	29	absence	2 000
remarques	Les critères spécifiés par la norme JIS T8101 pour la classe S sont : sous une charge de compression de 1100 kg, la hauteur de l'espace au niveau de la pointe des orteils ne doit pas être inférieure à 22 mm et il ne doit pas y avoir rupture.		

D'après les résultats du Tableau 2 et du Tableau 3, il est clair que la résistance mécanique a été nettement modifiée par la variation de la quantité de fibres de verre dans la couche de mat aléatoire et de la structure du tissu de fibres de renfort.

Les coquilles de protection des orteils produites par moulage des différents matériaux en feuille mentionnés ci-dessus ont été évaluées en ce qui concerne leur charge de compression pour différentes valeurs d'absorption d'eau lorsque la hauteur de l'espace existant à la pointe de la coquille était abaissée à 22 mm sous l'effet de la charge. Les résultats de cet essai sont montrés sur la figure 5. On a également

évalué la hauteur de cet espace dans des coquilles de protection des orteils soumises une charge de compression de 1100 kg en fonction de la quantité d'eau absorbée (en %). Les résultats de cet essai sont montrés sur la figure 6. La plus forte valeur d'absorption d'eau était de 5% pour l'essai n° 1 et invariablement de 4% pour les essais n° 3 et 5.

La résistance à la compression des coquilles de protection des orteils a été dégradée par la transpiration du pied de l'utilisateur de la chaussure de sécurité et on observe une nette différence de résistance mécanique en fonction de la quantité d'eau absorbée.

Il est clair d'après les figures 5 et 6 que les coquilles de protection des essais n° 3 et 5, qui contenaient une forte quantité de fibres de verre dans l'ensemble et dont la couche centrale était faite de couches de mat tissé renforcé par des fibres de verre à tissage satin turc, présentent une diminution faible de leur résistance mécanique par rapport à la coquille de protection de l'essai n° 1.

REVENDICATIONS

1. Matériau composite renforcé par des fibres comprenant, réunies d'un seul tenant, des couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles, et des couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées par des fibres de renfort sous forme aléatoire, caractérisé en ce que le point de ramollissement de la résine thermoplastique utilisée dans lesdites couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles, est plus bas que le point de ramollissement de la résine thermoplastique utilisée dans lesdites couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées par des fibres de renfort sous forme aléatoire.

2. Matériau composite renforcé par des fibres selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'une au moins desdites couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles, est une couche de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcée par une étoffe de fibres de renfort tissée de manière uni-directionnelle ou par des fibres de renfort uni-directionnelles.

3. Matériau composite renforcé par des fibres selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite étoffe tissée de façon uni-directionnelle a une masse dans la fourchette de 170 à 400 g/m² et la quantité de fils dans une direction est dans la fourchette de 70 à 90% tandis que la quantité de fils dans l'autre direction est dans la fourchette de 30 à 10% du poids total de fil.

4. Matériau composite renforcé par des fibres selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de fibres de renfort dans ladite couche de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcée par des fibres de renfort sous forme aléatoire, est de 45 à 80% en poids.

5. Matériau composite renforcé par des fibres selon l'une

quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les fibres de renfort dans ladite couche de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcée par des fibres de renfort sous forme aléatoire, ont un diamètre dans la fourchette de 9 à 23 μm et une longueur de brin dans la fourchette de 12,7 à 50,8 mm.

5 6. Matériau composite renforcé par des fibres selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité de fibres de renfort dans ladite couche de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcée soit par une étoffe tissée ou une
10 toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles, est de 30 à 80 % en poids.

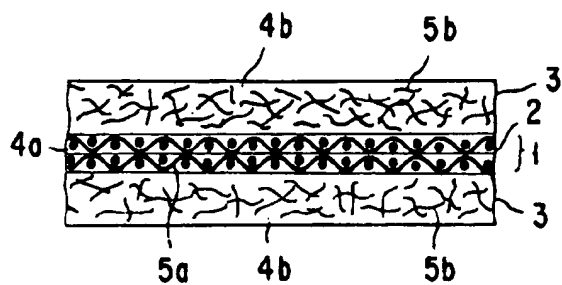
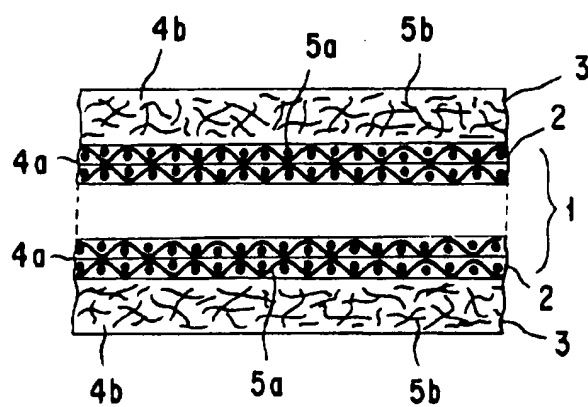
7. Matériau composite renforcé par des fibres selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdites couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées
15 soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles, comprennent une couche de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcée par une étoffe tissée ayant une armure satin.

8. Matériau composite renforcé par des fibres selon l'une
20 quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend un stratifié d'une pluralité de couches superposées de résine thermoplastique renforcée par des fibres, renforcées soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles, et des couches de résine thermoplastique renforcée
25 par des fibres, renforcées par des fibres de renfort sous forme aléatoire et réunies d'un seul tenant aux faces opposées dudit stratifié.

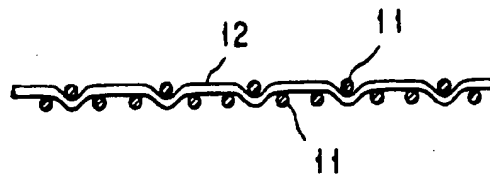
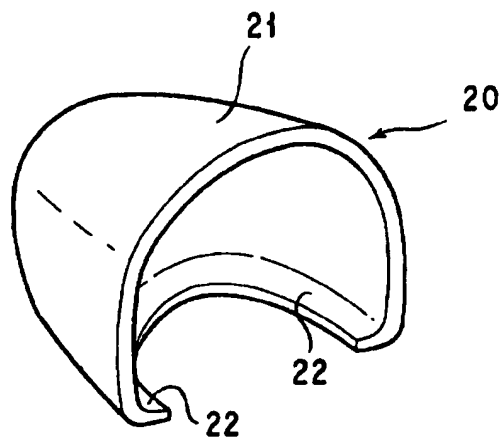
9. Matériau composite renforcé par des fibres selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit stratifié comprend de 5 à 8 nappes de couches de résine thermoplastique renforcée par des fibres,
30 renforcées soit par une étoffe tissée ou une toile tricotée de fibres de renfort soit par des fibres de renfort uni-directionnelles.

10. Coquille de protection des orteils pour chaussure de sécurité, caractérisée en ce qu'elle est fabriquée par moulage, avec application de chaleur et de pression, du matériau composite renforcé par des
35 fibres de l'une quelconque des revendications 1 à 9.

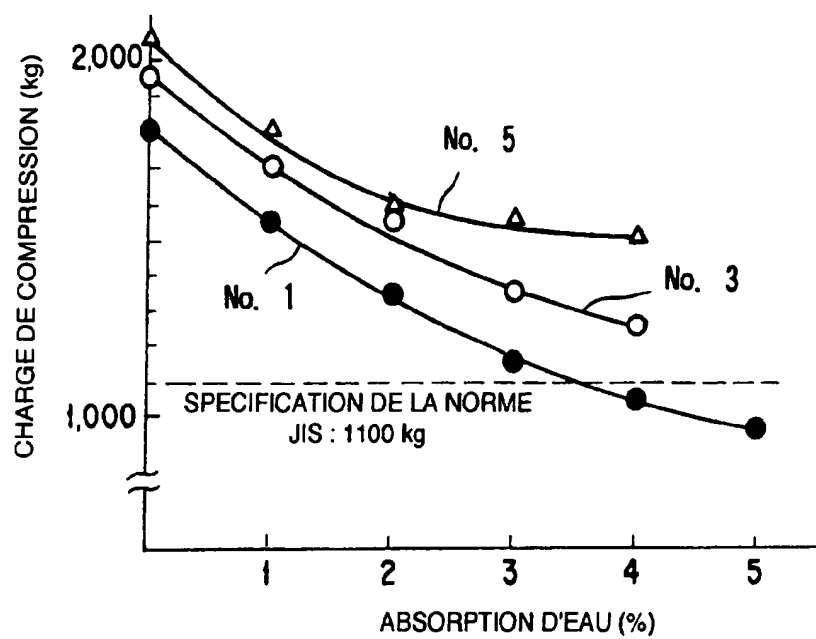
1/3

FIG.1FIG.2

2/3

FIG.3FIG.4

3/3

FIG.5**FIG.6**